






Process for preparing polyalkene amines

Patent number: DE19620262
Publication date: 1997-11-27
Inventor: MELDER JOHANN-PETER DR [DE]; BLUM GERHARD [DE]; GUENTHER WOLFGANG DR [DE]; POSSELT DIETMAR DR [DE]; OPPENLAENDER KNUT DR [DE]
Applicant: BASF AG [DE]
Classification:
- **International:** C08F8/30; C08F10/00; C10M133/54; C07C211/14; C07C209/68; C07C209/60; C10N30/04; C10L1/22
- **European:** C07C213/04; C08F8/04; C08F8/30; C10L1/22A1B; C10L1/22A2; C10L1/22A3; C10L1/22A3B; C10L1/22K; C10L1/22P10D; C10L1/22P10F; C10L10/00; C10M133/08
Application number: DE19961020262 19960520
Priority number(s): DE19961020262 19960520

Also published as:

 WO9744366 (A1)
 EP0900240 (A1)
 US6140541 (A1)
 EP0900240 (B1)
 TR9802374T (T2)

more >>

Abstract of DE19620262

The invention concerns a process for preparing polyalkene amines of formula (I) in which R1, R2, R3, R4, R5 and R6 can have different meanings. According to this process, a polyalkene epoxide is reacted with an amine and the amino alcohol is dehydrated and reduced to form the compound of formula (I).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

⑩ DE 196 20 262 A 1

⑤1 Int. Cl.⁸:

C 08 F 8/30

C 08 F 10/00

C 10 M 133/54

C 07 C 211/14

C 07 C 209/68

C 07 C 209/80

// C10N 30:04, C10L

1/22

②1 Aktenzeichen: 196 20 262.0

②2 Anmeldetag: 20. 5. 98

④3 Offenlegungstag: 27. 11. 97

DE 196 20 262 A 1

⑦1 Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦4 Vertreter:

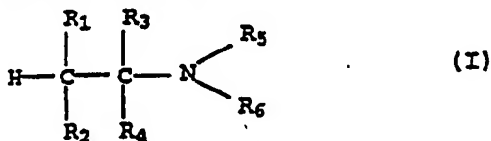
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑦2 Erfinder:

Melder, Johann-Peter, Dr., 67141 Neuhofen, DE;
Blum, Gerhard, 67117 Limburgerhof, DE; Günther,
Wolfgang, Dr., 67582 Mettenheim, DE; Posselt,
Dietmar, Dr., 69120 Heidelberg, DE; Oppenländer,
Knut, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Polyalkenaminen

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkenaminen der Formel (I)



worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 unterschiedliche Bedeutungen besitzen können, durch Umsetzung eines Polyalkenepoxids mit einem Amin und Dehydratisierung und Reduktion des Aminoalkohols zur Verbindung der Formel (I).

DE 196 20 262 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 97 702 048/81

9/27

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkenaminen aus Epoxiden. Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte finden insbesondere Verwendung als Kraft- und Schmierstoffadditive.

Vergaser und Einlaßsysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung in Otto- und Dieselmotoren werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet. Die Verunreinigungen werden verursacht durch Staubteilchen aus der vom Motor angesaugten Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Entlüftungsgase aus dem Kurbelwellengehäuse.

Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch fetter und die Verbrennung unvollständiger wird. Als Folge davon erhöht sich der Anteil unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas und der Benzinverbrauch steigt.

Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser- bzw. Einspritzsystemen verwendet werden (vgl. z. B. M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978). Je nach Wirkungsweise und bevorzugtem Wirkort solcher Detergens-Additive unterscheidet man heute zwei Generationen. Die erste Additiv-Generation konnte nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaugsystem verhindern, nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen wieder entfernen. Die Additive der zweiten Generation können dagegen Ablagerungen verhindern und beseitigen (keep-clean- und clean-up-Effekt). Dies wird insbesondere durch deren hervorragende Thermostabilität an Zonen höherer Temperatur, wie insbesondere an den Einlaßventilen, ermöglicht.

Das molekulare Bauprinzip dieser als Detergenzien wirkenden Additive der zweiten Generation beruht auf der Verknüpfung polarer Strukturen mit meist höhermolekularen, unpolaren oder oleophilen Resten. Typische Vertreter der zweiten Additiv-Generation sind Produkte auf der Basis von Polyisobuten im unpolaren Molekülteil, wie insbesondere Additive vom Polyisobutenamin-Typ und vom Polyisobutenaminoalkohol-Typ. Derartige Detergenzien sind, ausgehend von Polyisobutenen, nach verschiedenen mehrstufigen Syntheseverfahren herstellbar.

Polyisobutenaminoalkohole werden hergestellt, indem man Polyisobutene zunächst epoxidiert und das Epoxid anschließend mit dem gewünschten Amin umsetzt. Derartige homogen oder heterogen katalysierte Verfahren sind z. B. beschrieben in der WO 92/12221, der WO 92/14806, der EP 0 476 485 sowie der EP 0 539 821.

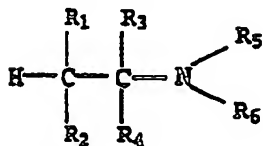
Polyisobutenamine erhält man, ausgehend von Polyisobuten, im wesentlichen nach zwei Verfahren.

Das erste Verfahren verläuft über eine Chlorierung des polymeren Grundkörpers, gefolgt von einer nukleophilen Substitution durch Amine oder bevorzugt Ammoniak. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Verwendung von Chlor, die zur Folge hat, daß chlor- oder chloridhaltige Produkte auftreten, was heute keinesfalls mehr erwünscht ist, und wenn möglich, vermieden werden soll. So beschreiben beispielsweise die DE-OS 21 29 461 und die DE-OS 22 45 918 die Umsetzung halogenhaltiger Kohlenwasserstoffe mit einer Aminverbindung in Gegenwart eines Halogenwasserstoff-Akzeptors.

Im zweiten Verfahren werden die Polyisobutenamine ausgehend von Polyisobuten über Hydroformylierung und anschließende reduktive Aminierung hergestellt. So beschreiben beispielsweise die EP 0 244 616 und die DE-PS 36 11 230 die Carbonylierung von Polybuten oder Polyisobuten in Gegenwart eines homogenen Katalysators, wie z. B. Kobaltoctacarbonyl, und die anschließende Umsetzung des Oxoproduktes zum Amin. Nachteilig bei diesem Verfahren sind der hohe technische Aufwand zur Carbonylierung des reaktiven Polyisobutens unter Hochdruckbedingungen sowie die speziellen Maßnahmen zur Entfernung des homogenen Carbonylierungskatalysators.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkenaminen bereitzustellen, das im Vergleich zu den bisher bekannten Verfahren einfacher durchzuführen ist und ein im wesentlichen halogenidfreies Produkt liefert. Insbesondere soll das neuartige Verfahren, ausgehend vom Polyalken, ohne die aufwendige Oxosynthese durchgeführt werden können.

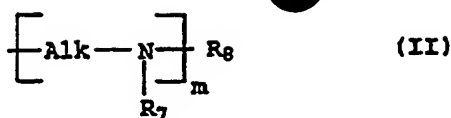
Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Polyalkenaminen der Formel (I)



worin

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten aliphatischen Rest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von bis zu etwa 40000 steht; wobei wenigstens einer der Reste R₁ bis R₄ ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 150 bis etwa 40000 aufweist; und

R₅ und R₆ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Heteroarylrest oder einen Alkyleniminrest der Formel (II)



5

stehen, worin

Alk für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest steht;

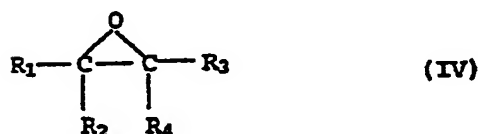
m für einen ganzzahligen Wert von 0 bis 10 steht, und

R₇ und R₈ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl- oder Heteroarylrest stehen oder zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Heterozyklus bilden;

oder

R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen Heterozyklus stehen; wobei jeder der Reste R₅, R₆, R₇ und R₈ durch weitere Hydroxy- oder Aminogruppen tragende Alkylreste substituiert sein kann;

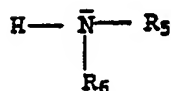
wobei man ein Epoxid der Formel (IV)



20

worin

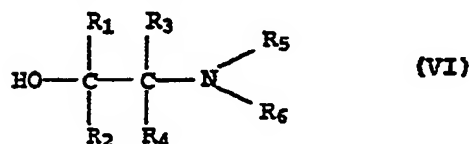
R₁, R₂, R₃ und R₄ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit einer Stickstoffverbindung der Formel (V)



30

worin R₅ und R₆ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, zum Aminoalkohol der Formel (VI)

35



40

umsetzt;

den Aminoalkohol der Formel (VI) katalytisch dehydratisiert, und das gebildete Olefin zum Amin der Formel (I) hydriert.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung des Epoxids (IV) zum Amin (I) einstufig, indem man das Epoxid (IV) mit der Stickstoffverbindung (V) in Gegenwart von Wasserstoff und von einem Katalysator umsetzt, welcher Dehydratisierungs- und zugleich Hydrierungseigenschaften besitzt.

Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung des Epoxids (IV) zum Amin (I) in zwei Stufen, indem man das Epoxid (IV) zuerst mit der Stickstoffverbindung (V) in Gegenwart eines Alkoxylierungskatalysators zum Aminoalkohol (VI) umsetzt und gegebenenfalls nicht umgesetzte Reaktanten abtrennt. Der Aminoalkohol (VI) wird in einer zweiten Stufe in Gegenwart eines Katalysators, welcher Dehydratisierungs- und zugleich Hydrierungseigenschaften besitzt, zum Amin (I) hydriert.

Die zweite Verfahrensvariante ist insbesondere dann zweckmäßig, wenn Reaktanden eingesetzt werden, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen unerwünschte Nebenreaktionen eingehen können. Dies kann z. B. der Fall sein bei Verwendung von Ethylendiamin als Stickstoffverbindung der Formel (V). In Gegenwart der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren mit Dehydratisierungs- und Hydrierungseigenschaften kann es hierbei zur Dimerisierung unter Bildung von Piperazin kommen, was vermieden werden kann, wenn man in einer ersten Verfahrensstufe zunächst den Aminoalkohol (VI) erzeugt, nicht umgesetztes Amin entfernt, und anschließend nach Katalysatorzugabe zum Endprodukt (I) dehydratisiert und hydriert.

Der erfindungsgemäß verwendbare Katalysator mit Dehydratisierungs- und Hydrierungseigenschaften ist vorzugsweise ausgewählt unter Zeolithen oder porösen Oxiden vom Al, Si, Ti, Zr, Nb, Mg und/oder Zn, sauren Ionenaustauschern und Heteropolysäuren, welche jeweils mindestens ein Hydriermetall tragen. Als Hydriermetall verwendet man bevorzugt Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Pt, Ru, Rh oder Kombinationen davon.

Erfindungsgemäß brauchbare Zeolithe sind beispielsweise saure zeolithische Feststoffkatalysatoren, die beschrieben sind in der EP 0 539 821, worauf hiermit Bezug genommen wird. Als Beispiele für geeignete Zeolithe sind zu nennen Zeolithe mit Mordernit-, Chabasit- oder Fajustit-Struktur; Zeolithe vom Typ A, L, X und Y;

Zeolithe vom Pentasiltyp mit FI-Struktur; Zeolithe, in denen Aluminium und/oder Silicium ganz oder teilweise durch Fremdatome ersetzt sind, wie z. B. Alumino-, Boro-, Eisen-, Beryllium-, Gallium-, Chrom-, Arsen-, Antimon- und Wismutsilikatzeolithe oder deren Gemische sowie Alumino-, Boro-, Gallium- und Eisengerminatzeolithe oder deren Gemische oder Titansilikatzeolithe, wie TS-1, ETS 4 und ETS 10.

Zur Optimierung von Selektivität, Umsatz und Standzeiten können die erfindungsgemäß verwendeten Zeolithe in geeigneter Weise mit weiteren Elementen dotiert werden, wie dies z. B. in der EP 0 539 821 beschrieben ist.

In gleicher Weise kann eine Dotierung der Zeolithe mit obengenannten Hydriermetallen erfolgen. Das Hydriermetall sollte, berechnet als Oxid, in einem Anteil von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der katalytisch aktiven Masse, enthalten sein.

Weitere geeignete Katalysatoren mit Dehydratisierungs- und Hydrierungseigenschaften sind, vorzugsweise saure, Oxide der Elemente Al, Si, Zr, Nb, Mg oder Zn oder Gemische davon, die mit wenigstens einem der obengenannten Hydriermetalle dotiert sind. Das Oxid (berechnet als Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , MgO oder ZnO) ist dabei in einem Anteil von etwa 10 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise etwa 40 bis 70 Gew.-%, in der Katalysatormasse (d. h. katalytisch aktiven Masse) enthalten. Das Hydriermetall (berechnet als NiO , CoO , CuO , Fe_2O_3 , PdO , PtO , RuO_2 oder Rh_2O_3) ist dabei in einem Anteil von etwa 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise etwa 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatormasse, enthalten. Außerdem können in den erfindungsgemäß eingesetzten Oxiden geringe Mengen, d. h. etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-% (berechnet für die Oxide) weiterer Elemente, wie z. B. Mo oder Na enthalten sein, um Katalysatoreigenschaften, wie z. B. Selektivität und Standzeit zu verbessern.

Oxide dieses Typs und deren Herstellung sind beispielsweise beschrieben in der EP 0 696 572, worauf hiermit Bezug genommen wird. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise dadurch, daß man eine wäßrige Salzlösung herstellt, welche die obengenannten Katalysator-Komponenten enthält, und durch Zugabe einer Mineralbase, wie z. B. Natriumcarbonat, gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen, copräzipitiert. Den Niederschlag trennt man ab, wäscht, trocknet und calciniert, wie z. B. durch 4-stündiges Erwärmen auf 500°C .

Die obenbeschriebenen erfindungsgemäßen Zeolithe und aktiven Oxide können gegebenenfalls konditioniert werden, indem man sie gegebenenfalls auf eine bestimmte Korngröße vermahlt und zu Strängen oder Tabletten preßt, wobei Formhilfsmittel, wie z. B. Graphit, zugesetzt werden können.

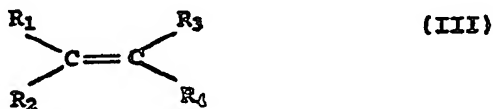
Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Katalysators, der, bezogen auf das Gesamtgewicht der katalytisch aktiven Masse,

etwa 30 Gew.-% Zr, berechnet als ZrO_2 ,
etwa 50 Gew.-% Ni, berechnet als NiO ,
etwa 18 Gew.-% Cu, berechnet als CuO ,
etwa 1,5 Gew.-% Mo, berechnet als MoO_3 und
etwa 0,5 Gew.-% Na, berechnet als Na_2O

enthält.

Alkoxylierungskatalysatoren, welche dem Reaktionsgemisch erfindungsgemäß vorzugsweise zugesetzt werden, fördern die Öffnung des Epoxid-Ringes. Beispiele für geeignete Alkoxylierungskatalysatoren sind Wasser und Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Mineralsäuren und Carbonsäuren.

Das als Ausgangsprodukt zur Herstellung des Epoxids der Formel (IV) eingesetzte Polyalken der Formel (III)



ist ein von mindestens einem geradkettigen oder verzweigten C_2 – C_{30} -Alken, vorzugsweise C_2 – C_6 -Alken, insbesondere C_2 – C_4 -Alken abgeleitetes Polymer, wobei mindestens einer der Reste R_1 bis R_4 ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 150 bis 40000 aufweist.

Als Beispiele für C_2 – C_4 -Alkene sind zu nennen Ethylen, Propylen sowie insbesondere 1-Buten und Isobuten.

Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Polyalkene der Formel (III) sind reaktive Polyalkene mit einem hohen Anteil an endständigen Doppelbindungen. Eine Möglichkeit zur Herstellung reaktiver Polyalkene ist beispielsweise in der DE-OS 27 02 604 beschrieben.

Besonders bevorzugt ist Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 800 bis 1500.

Außerdem sind erfindungsgemäß einsetzbar reaktive Polypropylene. Diese erhält man insbesondere durch Metallocen-Katalyse gemäß DE-OS 42 05 932 und weisen endständige Doppelbindungen auf, die überwiegend als Vinylidengruppe vorliegen. Vinylterminierte Polypropylene erhält man beispielsweise gemäß EP 0 268 214.

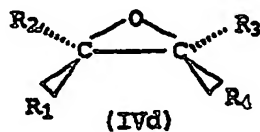
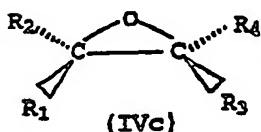
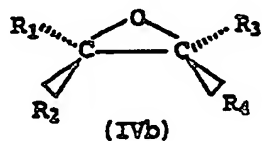
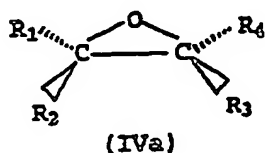
Auf die Offenbarung der obengenannten Patentanmeldungen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Bevorzugte Katalysatorsysteme zur Herstellung vinylterminierter Polymere sind Bis(pentamethyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid sowie Bis(pentamethyl-cyclopentadienyl)hafniumdichlorid in toluolischer Methylalumoxanlösung.

Bevorzugte Katalysatoren zur Herstellung vinylidenterminierter Polymere sind Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid und Bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid jeweils in toluolischer Methylalumoxanlösung.

Die oben beschriebenen Polyalkene der Formel (III) werden zunächst in das Epoxid der Formel (IV) überführt. Die Epoxidation wird beispielsweise so durchgeführt, daß man das Polyalken in einem geeigneten Lösungsmittel,

wie z. B. Diethylether oder anderen dipolar aprotischen Lösungsmitteln oder apolaren Lösungsmitteln, wie Xylol oder Toluol, löst, diese Lösung gegebenenfalls trocknet, das Epoxidationsmittel zusetzt und gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen, z. B. auf etwa 40 bis 70°C, epoxidiert. Zur Durchführung der Epoxidation verwendet man herkömmliche Epoxidationsmittel. Beispiele hierfür sind Persäuren, wie Peroxybenzoesäure, m-Chlorperoxybenzoesäure oder Peroxyessigsäure oder Alkylperoxide, wie tert-Butylhydroperoxid, wobei m-Chlorperbenzoesäure und Peroxyessigsäure bevorzugt sind.

Bei der Epoxidation können Epoxide unterschiedlicher stereoisomerer Form einzeln oder im Gemisch ausfallen, wie z. B. Verbindungen der allgemeinen Formeln (IVa), (IVb), (IVc) und (IVd)



Zur Umsetzung mit der Stickstoffverbindung der Formel (V) kann man ein bestimmtes Isomer einsetzen; gewöhnlich verwendet man aber ein Isomerengemisch zur Durchführung der Aminierung.

Beispiele für geeignete Stickstoffverbindungen der Formel (V) sind Ammoniak, Ethylen-1,2-diamin, Propylen-1,2-diamin, Propylen-1,3-diamin, Butylendiamine, die Monoalkyl-, Dialkyl- und Trialkylderivate dieser Amine, wie z. B. N,N-Dimethylpropylen-1,3-diamin. Ferner können Polyalkylenpolyamine eingesetzt werden, deren Alkylreste nicht mehr als 6 C-Atome aufweisen, wie z. B. Polyethylenpolyamine, wie Diethylentriamin, Triethylentetramin und Tetraethylenpentamin, und Polypropylenpolyamine. Weitere Beispiele sind N-Amino-C₁-C₆-alkylpiperazine. Bevorzugt verwendet man Ammoniak.

Die Epoxide werden in beiden der obenbeschriebenen Verfahrensvarianten, die sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden können, bei Temperaturen von etwa 80 bis 250°C, vorzugsweise etwa 150 bis 210°C und Wasserstoffdrücken bis etwa 600 bar, vorzugsweise etwa 80 bis 300 bar mit der Stickstoffverbindung der Formel (V) umgesetzt. Die Stickstoffverbindung wird, bezogen auf das Epoxid, in einem molaren Verhältnis von etwa 1 : 1 bis etwa 40 : 1, bevorzugt in einem Überschuß von etwa 5 : 1 bis etwa 20 : 1, eingesetzt. Die Umsetzung kann sowohl in Substanz als auch in Gegenwart eines Lösungsmittels (z. B. Kohlenwasserstoffe, wie etwa Hexan, oder THF) durchgeführt werden.

Die in den erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen der Formel (I) enthaltenen Alkylreste umfassen insbesondere geradkettige oder verzweigte, gesättigte Kohlenstoffketten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispielsweise können folgende Reste genannt werden: Niedrigalkylreste, d. h. C₁-C₆-Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, i-Pentyl, n-Hexyl, 1-, 2- oder 3-Methylpentyl; längerkettige Alkylreste, wie unverzweigtes Heptyl, Octyl, Nonyl und Decyl und die verzweigten Analoga davon.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen können gegebenenfalls Hydroxy- und Aminoalkylreste enthalten, worin der Alkylteil wie oben definiert ist und sich die Hydroxy- oder Aminogruppe vorzugsweise an einem terminalen Kohlenstoffatom befindet.

Die in den erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen enthaltenen Alkenylreste umfassen insbesondere geradkettige oder verzweigte Kohlenstoffketten mit wenigstens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Als Beispiele für einfach ungesättigte C₂-C₁₀-Alkenylreste können genannt werden: Vinyl, Allyl, 1-Propenyl, Isopropenyl, 1-, 2- oder 3-Butenyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-, 2-, 3-, 4- oder 5-Hexenyl; längerkettige Reste, wie unverzweigtes Heptenyl, Octenyl, Nonenyl und Decenyl und die verzweigten Analoga davon, wobei die Doppelbindung in beliebiger Position auftreten kann. Erfindungsgemäß mitumfaßt werden sowohl die cis- als auch die trans-Isomeren obiger C₂-C₁₀-Alkenylreste.

Die in den erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen enthaltenen Alkynylreste umfassen insbesondere geradkettige oder verzweigte Kohlenstoffketten mit wenigstens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung und 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele umfassen Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 1-, 2- oder 3-Butinyl sowie die entsprechenden Alkynylanaloga oben genannter Alkenylreste.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Cycloalkylgruppen umfassen insbesondere C₃-C₇-Cycloalkylreste, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopropylethyl, Cyclopropylpropyl, Cyclobutylmethyl, Cyclobutylethyl, Cyclopentylethyl und dergleichen.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Arylreste sind Phenyl und Naphthyl.

Erfindungsgemäß verwendbarer Arylalkylreste sind insbesondere Phenyl-C₁-C₁₀-alkyl und Naphthyl-C₁-C₁₀-alkyl, und Beispiele für geeignete Alkylarylreste sind C₁-C₁₀-Phenyl und C₁-C₁₀-Naphthyl, wobei jeweils der C₁-C₁₀-Alkylteil wie oben definiert ist.

Die in den erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen enthaltenen Cycloalkyl-, Aryl- und Arylalkylgruppen können gegebenenfalls 1 oder mehrere, wie z. B. 1 bis 4, Heteroatome, wie O, S und N enthalten, wobei Sauerstoff und Stickstoff als Heteroatom bevorzugt sind. Beispiele für cyclische Heteroalkylreste sind Tetrahy-

drofuran-yl, Piperidin-yl, Pip-yl und Morpholin-yl. Beispiele für Heteroarylgruppen sind 5- oder 6-gliedrige aromatische Ringsysteme, die 1 bis 4 der genannten Heteroatome umfassen, wie z. B. Furyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Oxadiazolyl, Tetrazolyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyradizinyll, Triazinyl, Tetrazinyl und dergleichen. Heterocyclische Gruppen gleichen Typs mit mindestens einem Stickstoffheteroatom können von den Resten R₅ und R₆ in obiger Formel (I) zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, gebildet werden.

Die in den erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen enthaltenen geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylreste umfassen geradkettige C₁-C₁₀-Alkylreste, wie z. B. Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen und Hexylen sowie verzweigte C₁-C₁₀-Alkylreste, wie z. B. 1,1-Dimethylethylen, 1,3-Dimethylpropylen, 1-Methyl-3-ethylpropylen, 2,3-Dimethylbutylen, 1,3-Dimethylbutylen, 1,1-Dimethylbutylen, 1,2-Dimethylpentylen und 1,3-Dimethylhexylen.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Substituenten sind C₁-C₆-Alkyl, Amino-C₁-C₆-alkyl, Hydroxy-C₁-C₆-alkenyl, C₁-C₆-Alkyloxy, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkanoyl, wie z. B. Acetyl und Propionyl, Nitro und Amino.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyalkenamine der Formel (I) sind verwendbar als Additive für flüssige oder pastöse Schmierstoffzusammensetzungen. Darin ist wenigstens eines der erfindungsgemäßen Polyalkenamine, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren üblichen Schmierstoffzusätzen, enthalten. Beispiele für übliche Zusätze sind Korrosionsinhibitoren, Verschleißschutzadditive, Viskositätsverbesserer, Detergenzien, Antioxidantien, Antischaummittel, Schmierfähigkeitsverbesserer und Stockpunktverbesserer. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind üblicherweise in Mengen von etwa 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthalten.

Beispiele für solche Schmierstoffe umfassen Öle und Fette für Kraftfahrzeuge und industriell eingesetzte Antriebsaggregate, wie insbesondere Motorenöle, Getriebeöle und Turbinenöle.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen können außerdem in Kraftstoffzusammensetzungen, wie z. B. in Kraftstoffen für Otto- und Dieselmotoren, als Additiv enthalten sein. Die erfindungsgemäßen Verbindungen dienen darin insbesondere als Detergenzien zur Reinhaltung des Kraftstoffeinlaßsystems. Aufgrund ihrer dispergierenden Eigenschaften üben sie einen positiven Einfluß auf den Motorschmierstoff aus, in welchen sie während des Betriebs gelangen können. Die erfindungsgemäß hergestellten Polyalkenamine werden handelsüblichen Kraftstoffen in Konzentrationen von etwa 20 bis 5000 mg/kg, vorzugsweise etwa 50 bis 1000 mg/kg Kraftstoff zudosiert. Die erfindungsgemäßen Additive können gegebenenfalls auch zusammen mit anderen bekannten Additiven zugesetzt werden.

Während in Schmierstoffzusammensetzungen vorzugsweise solche erfindungsgemäßen Additive verwendet werden, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 2000 bis 40000 aufweisen, eignen sich für die Verwendung als Kraftstoffadditiv insbesondere Verbindungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 150 bis 5000, vorzugsweise von etwa 500 bis 2500 und insbesondere von etwa 800 bis 1500.

Schließlich können erfindungsgemäß hergestellte Verbindungen auch in Kombination mit anderen Additiven, insbesondere Detergenzien und Dispergatoren, enthalten sein. Besonders bevorzugt ist eine Kombination mit beispielsweise aus der US 4,832,702 bekannten Polyisobutylaminen.

Die Prüfung der erfindungsgemäßen Produkte als Kraftstoffadditive, besonders auf ihre Eignung als Ventil- und Vergaserreiniger, geschieht mit Hilfe von Motortests, die in Prüfstandversuchen mit einem 1,2 l Opel Kadett-Motor gemäß CEC-F-04-A-87 durchgeführt werden.

Zur Prüfung der erfindungsgemäßen Produkte hinsichtlich ihrer Dispergatoreigenschaften kann ein "Tüpfeltest", wie er z. B. von A. Schilling in "Les Huiles pour Moteurs et la Graissage des Moteur", Vol. 1, 1962, S. 89 f, in etwas modifizierter Form beschrieben ist, herangezogen werden.

Die vorliegende Erfindung wird anhand folgender Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Als Einsatzmaterial wurde in den folgenden Beispielen eine 50%ige Lösung von Polyisobutenepoxid in Mihagol verwendet, das durch Epoxidation von Glissopal®1000 (Handelsprodukt von BASF AG) hergestellt wurde. Zur Charakterisierung der Aminoalkane bzw. der entsprechenden Aminoalkohole wurden Aminzahlen und Hydroxylzahlen bestimmt.

Der in den folgenden Beispielen verwendete Katalysator mit Dehydratisierungs- und Hydrierungseigenschaften wurde gemäß EP 0 696 572 hergestellt und hatte folgende Zusammensetzung (Angaben jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der katalytisch aktiven Masse):

30 Gew.-% ZrO₂
50 Gew.-% NiO
18 Gew.-% CuO
1,5 Gew.-% MoO₃
0,5 Gew.-% Na₂O

Beispiel 1

Einstufige, kontinuierliche Umsetzung mit Ammoniak

In einem 1 l Rohrreaktor, der mit 500 g Katalysator befüllt ist, werden 125 ml/Stunde einer 50%igen Lösung von Polyisobutenepoxid in Mihagol mit 250 ml/Stunde Ammoniak kontinuierlich umgesetzt. Die Reaktionstem-

peratur liegt im Reaktor zwischen 200 und 205°C. Der Druck beträgt 250 bar und die Wasserstoffmenge 100 l/Stunde. Im Vakuum werden die leichtflüchtigen Bestandteile (Wasser, Ammoniak und Mihagol) abdestilliert (bis 70°C Sumpftemperatur bei 3 mbar). Die Aminzahl des erhaltenen Produkts liegt bei 30,0 und die Hydroxylzahl bei 2,0.

Beispiel 2

Einstufige, diskontinuierliche Umsetzung mit Ammoniak

225 g Polyisobutenepoxid, gelöst in 225 g Mihagol und 5 g Wasser, werden mit 100 g Katalysator versetzt. Im Autoklaven wird nach Zugabe von 450 ml Ammoniak bei einem Wasserstoffdruck von 200 bar 4 Stunden auf 200°C erhitzt. Nach Abtrennung sämtlicher Leichtsieder im Vakuum erhält man ein lösungsmittelfreies Produkt mit einer Aminzahl von 29,2 und einer Hydroxylzahl von 4, d. h. der Aminoalkohol wurde dehydratisiert und hydriert.

Beispiel 3

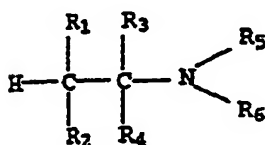
Zweistufige, diskontinuierliche Umsetzung mit Ammoniak

200 g Polyisobutenepoxid werden in einem Gemisch aus 200 g Mihagol, 300 ml THF und 12 g Wasser gelöst. Im Autoklaven wird nach Zugabe von 300 ml Ammoniak bei einem Stickstoffdruck von 200 bar 12 Stunden auf 200°C erhitzt. Im Vakuum werden die leichtflüchtigen Bestandteile (Wasser, THF, Mihagol) abdestilliert. Die Aminzahl des Produkts liegt bei 32,8 und die Hydroxylzahl bei 32,2, d. h. es liegt der gewünschte Aminoalkohol vor.

100 g des Aminoalkohols werden in 400 g Mihagol gelöst und mit 100 g Katalysator versetzt. Im Autoklaven wird nach Zugabe von 500 ml Ammoniak bei einem Wasserstoffdruck von 200 bar 24 Stunden auf 200°C erhitzt. Nach Abtrennung sämtlicher Leichtsieder im Vakuum erhält man ein lösungsmittelfreies Produkt mit einer Aminzahl von 29 und einer Hydroxylzahl von 2, d. h. der Aminoalkohol wurde dehydratisiert und hydriert.

Patentansprüche

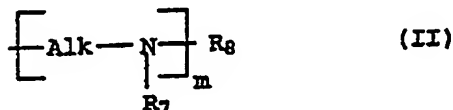
1. Verfahren zur Herstellung von Polyalkenaminen der Formel (I)



worin

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten aliphatischen Rest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von bis zu etwa 40000 steht; wobei wenigstens einer der Reste R₁ bis R₄ ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 150 bis etwa 40000 aufweist; und

R₅ und R₆ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Heteroarylrest oder einen Alkyleniminrest der Formel (II)



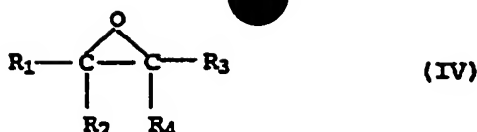
stehen, worin

Alk für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest steht;

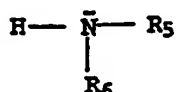
m für einen ganzzahligen Wert von 0 bis 10 steht; und

R₇ und R₈ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Alkylaryl- oder Heteroarylrest stehen oder zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Heterozyklus bilden; oder R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen Heterozyklus stehen; wobei jeder der Reste R₅, R₆, R₇ und R₈ durch weitere Hydroxy- oder Aminogruppen tragende Alkylreste substituiert sein kann;

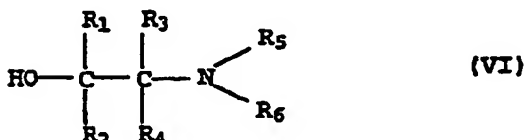
dadurch gekennzeichnet, daß man ein Epoxid der Formel (IV)



worin R₁, R₂, R₃ und R₄ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen mit einer Stickstoffverbindung der Formel (V)



worin R₅ und R₆ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, zum Aminoalkohol der Formel (VI)



umsetzt;

den Aminoalkohol der Formel (VI) katalytisch dehydratisiert, und das gebildete Olefin zum Amin der Formel (I) hydriert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Epoxid der Formel (IV) mit der Stickstoffverbindung der Formel (V) in Gegenwart von Wasserstoff und von einem Katalysator umsetzt, welcher Dehydratisierungs- und zugleich Hydrierungseigenschaften besitzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Epoxid der Formel (IV) zuerst mit der Stickstoffverbindung der Formel (V) in Gegenwart eines Alkoxylierungskatalysators zum Aminoalkohol der Formel (VI) umsetzt und gegebenenfalls nicht umgesetzte Reaktanden abtrennt; und anschließend den Aminoalkohol (VI) in Gegenwart eines Katalysators, welcher Dehydratisierungs- und zugleich Hydrierungseigenschaften besitzt, hydriert.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mit Dehydratisierungs- und Hydrierungseigenschaften ausgewählt ist unter Zeolithen oder porösen Oxiden von Al, Si, Ti, Zr, Nb, Mg oder Zn, sauren Ionenaustauschern und Heteropolysäuren, welche jeweils mindestens ein Hydriermetall tragen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydriermetall ausgewählt ist unter Ni, Co, Cu, Fe, Pd, Pt, Ru, Rh oder Kombinationen davon.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (katalytisch aktive Masse) etwa 30 Gew.-% einer Zirkoniumverbindung, berechnet als ZrO₂, etwa 50 Gew.-% einer Nickelverbindung, berechnet als NiO, und etwa 18 Gew.-% einer Kupferverbindung, berechnet als CuO, enthält.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man Stickstoffverbindung und Epoxid in einem molaren Verhältnis von etwa 1 : 1 bis etwa 40 : 1 einsetzt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur etwa 80 bis 250°C beträgt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Wasserstoffdruck von bis zu etwa 600 bar eingestellt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Epoxid der Formel (IV) einsetzt, worin einer der Reste R₁ bis R₄ ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 150 bis 40000 aufweist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxid von einem Polyalken abgeleitet ist, das ein Homo- oder Copolymer von C₇- bis C₃₀-Alkenen ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalken abgeleitet ist von wenigstens einem 1-Alken, ausgewählt unter Ethylen, Propylen, 1-Buten und Isobuten.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickstoffverbindung der Formel (V) ausgewählt ist unter NH₃, Mono- und Dialkylaminen und Alkylendiaminen mit wenigstens einer primären oder sekundären Aminogruppe.